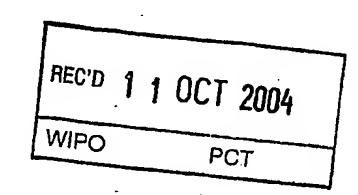
## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND PCT/EP200 4 / 0 0 8 1 7 4





## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 007 611.1

Anmeldetag:

17. Februar 2004

Anmelder/Inhaber:

Merck Patent GmbH,

64293 Darmstadt/DE

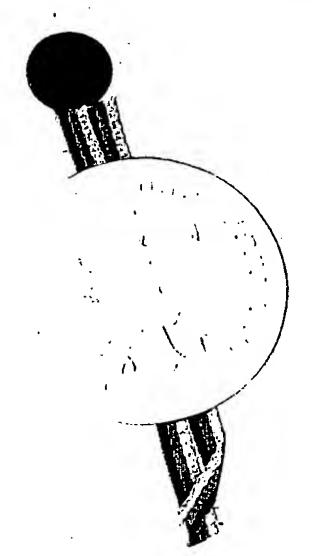
Bezeichnung:

**Imid-Farbstoffe** 

IPC:

C 09 B 67/32

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.



München, den 25. März 2004

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag



Eberi

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung 64271 Darmstadt

**Imid-Farbstoffe** 

Druckdatum: 16.02.2004 Speicherdatum: 16.02.2004 5

## **Imid-Farbstoffe**

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Farbstoffe mit neuen Anionen, die zum Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von Flexodruckfarben, Kugelschreiberpasten, Stempelfarben zum Färben von Leder und Papier in der traditionellen Anwendung, die jedoch auch in der Photo- und Lasertechnik sowie in der elektronischen Industrie verwendet werden können.

- Eine Vielzahl von Farbstoffen sind heute bekannt. Man unterscheidet nach 10 der Herkunft zwischen natürlichen und synthetischen Farbstoffen. Bekannte synthetische Farbstoffe sind z.B. Anilinblau, Fuchsin oder Methylorange. Die Bezeichnung der Farbstoffe erfolgt (a) durch den wissenschaftlichen Namen nach rein chemischen Gesichtspunkten 15 aufgrund der Chromophoren-Konfiguration (z.B.: Azo-, Azin-, Anthrachinon-, Acridin-, Cyanin-, Oxazin-, Polymethin-, Thiazin-, Triarylmethan-Farbstoffe); (b) nach dem Verhalten zur Faser und der anzuwendenden Färbetechnik; basische oder kationische Farbstoffe, Beizen-, Direkt-, Dispersions-, Entwicklungs-, Küpen-, Metallkomplex-, Reakiv-, Säure- oder Schwefel-Farbstoffe; (c) nach dem Colour Index mit seinem Ziffernsystem 20 (C. I...) oder dem Wort/Ziffernsystem (Acid Red..); (d) durch im allgemeinen als Warenzeichen geschützte Namen (Handels-Farbstoff-Bezeichnung); z.B.: Sirius-, Anthrasol-, Erio-, Indanthren-, Remazol-, Basilen-, Levafix-,
- Die meisten synthetischen Farbstoffe sind aromatische bzw.
  heterocyclische und entweder ionische (z.B. alle wasserlöslichen
  Farbstoffe) oder nichtionische Verbindungen (z.B. Dispersions-Farbstoffe).
  Bei ionischen Farbstoffen unterscheidet man zwischen anionischen und kationischen Farbstoffen.

Cibacron-, Drimaren- oder Procion-Farbstoffe.

Kationische Farbstoffe bestehen aus organischen Kationen mit positiven Ladungen die über konjugierte Bindungen delokalisiert sind und einem meist anorganischen Anion. Es sind zumeist Farbstoffe, deren Aminogruppen, die auch substituiert sein können, mit in die Resonanz einbezogen sind. Die Auswahl an bekannten kationischen Farbstoffen ist groß, die Zahl der Anionen hingegen beschränkt sich auf Chloride, Bromide, Iodide, Perchlorate, Tetrafluoroborate, Hexafluorophosphate, Alkyl- oder Aryl-Sulfate, insbesondere Tosylate, Acetate oder Oxalate, wie in H. Zollinger, Color Chemistry, VCH, Weinheim 1991 beschrieben.

10

5

Bekannte kationische Farbstoffe sind z.B. Rhodamin, Safranin oder Viktoriablau, die üblicherweise Chlorid-Ionen oder Tosylate als Gegenion besitzen. Diese Ver bindungen sind elektrochemisch nicht sehr stabil. Im Stand der Technik findet man Bemühungen, neue Anionen einzuführen, die Farbstoffe elektrochemisch stabiler machen. Die eingesetzten Anionen wie (BF<sub>4</sub>) oder (PF<sub>6</sub>) weisen jedoch andere Nachteile auf. Farbstoffe mit Tetrafluoroborat-Anionen sind thermisch weniger stabil und besitzen eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Farbstoffe mit Hexafluorophosphat-Anionen weisen weder gute thermische noch gute Hydrolysestabilität auf.

20

15

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, Farbstoffe zur Verfügung zu stellen, die elektrochemisch stabil, thermisch stabil und hydrolysestabil sind, sowie eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen.

25

Gelöst wird die Aufgabe durch kationische Farbstoffe der allgemeinen Formel (I):

CAT+ Im- (i),

wobei Im der allgemeinen Formel (II)

 $[(C_pF_{2p+1-m}H_mXO_y) N (C_qF_{2q+1-k}H_kXO_y)]^T$  (II)

30

entspricht und die Variablen X Kohlenstoff oder Schwefel, p 0 bis 20 und  $0 \le m \le 2p+1$ ,

q 0 bis 20 und  $0 \le k \le y$  2q+1,

y 1 oder 2 bedeuten,

wobei m = 0 ist, wenn p = 0 und k = 0 ist, wenn q = 0 ist,

5 mit der Maßgabe,

wenn X Schwefel ist, y 2 bedeutet und wenn X Kohlenstoff ist, y 1 und p oder  $q \ge 1$  bedeutet,

und wobei die Kohlenstoffatome der Alkylkette der Formel II durch Einfachbindungen miteinander verbunden sein können, wobei die entstehende Alkylenkette widerum teilweise oder vollständig mit F substituiert sein kann,

und
CAT<sup>+</sup> ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-,
Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-,
Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-,

Diarylmethan-, Acridin-, Chinolin-, Iso-Chinolin- oder quarternierten Azafluorenon-Farbstoffe.

Die Imid-Anionen, im folgenden als Im-Anionen (Im<sup>-</sup>) abgekürzt, und Verfahren zu deren Herstellung sind aus US 5,874,616, US 5,723,664, US 5,072,040, US 4,387,222, EP 1363345 oder aus H. Matsumoto et al, Chem. Commun., 2002, 1726-1727 bekannt. Die Synthese der cyclischen Imide ist aus WO 97/31909, R. Jaeschke, G. Henkel, P. Sartori, Z. Naturforsch, 52 (1997), 359-366 oder S. Sukhijinder et al, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987), 7194-7196 bekannt.

25

30

20

10

In Formel II sind p und q jeweils unabhängig voneinander bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12, besonders bevorzugt 1, 2 oder 4.

Cyclische Imide der Formel II bilden einen Vier-, Fünf-, Sechs- oder Siebenring, wobei die Wasserstoffatome der entstehenden Alkylenkette

teilweise oder vollständig durch F ersetzt sein können. Bevorzugt sind cyclische Imide, die einen Sechsring bilden.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele der Im-Anionen

20

30

15

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT ein Kation eines Azinfarbstoffs ist.

Verbindungen mit einem Azingrundgerüst sind beispielsweise Verbindungen basierend auf Phenazin

3.

oder

5 Chinoxalin

15

Aus der Gruppe der Phenazine sind wiederum Safranine, Induline und Nigrosine bevorzugt.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel III

$$R^3$$
  $R^4$   $R^5$   $NR_2$   $NR_2$ 

beschrieben werden, wobei

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl oder Aryl,

20 R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Aryl, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl oder NR<sub>2</sub> bedeutet.

25 Alkylgruppe, die linear oder verzweigt ist und 1 bis 20 C-Atome,
vorzugsweise 1 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt 1, 2, 3 oder 4 CAtome hat und gegebenenfalls vollständig oder teilweise fluoriert ist. Alkyl
bedeutet vorzugsweise Methyl, weiterhin Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl,
Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, ferner auch Pentyl, 1-, 2- oder 3Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl oder Hexyl.
Gegebenenfalls Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl,

15

20

Heptafluorpropyl oder Nonafluorbutyl. Besonders bevorzugt ist Methyl oder Ethyl.

In den nachfolgenden Formeln steht Alkenyl für ein geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei auch mehrere Doppelbindungen vorhanden sein können, vorzugsweise für Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner bevorzugt ist 4-Pentenyl, iso-Pentenyl oder 5-Hexenyl.

In den nachfolgenden Formeln steht Alkinyl für ein geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei auch mehrere Dreifachbindungen vorhanden sein können, vorzugsweise für Ethinyl, 1-oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, ferner bevorzugt ist 4-Pentinyl, 3-Pentinyl oder 5-Hexinyl.

In Alkyl-Aryl hat Aryl eine der nachfolgend angegebenen bevorzugten Bedeutungen. Besonders bevorzugt für Alkyl-Aryl ist Benzyl, 4-Methoxyphenylethyl, 3-Methoxyphenylethyl, 2-Methoxybenzyl, 3-Methoxybenzyl, 4-Methoxybenzyl, 2-Ethoxybenzyl, 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-tert.-Butylbenzyl, 2-(Trifluormethyl)benzyl, 3-(Trifluormethyl)benzyl, 4-Fluorbenzyl, 3-lodbenzyl, 4-(Trifluormethoxy)benzyl, 3-(Trifluormethoxy)benzyl oder 4-(Trifluormethylsulfanyl)benzyl.

ln den vorstehenden oder nachfolgenden Formeln bedeutet Aryl vorzugsweise durch Z mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl, wobei Z Wasserstoff, Alkyl, NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, I, OH, Carboxy, Alkoxy, OCF<sub>3</sub>, SCN, SCF<sub>3</sub>, C(O)OAlkyl, CH<sub>2</sub>-C(O)OAlkyl, Amino oder Alkylamino bedeuten kann. In die Definition von Aryl ist auch perfluoriertes Aryl, insbesondere perfluoriertes Phenyl eingeschlossen.

Aryl bedeutet daher bevorzugt Phenyl, o-, m- oder p-Methylphenyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-Itor.-Butylphenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-(N,N-Dimethylamino)phenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl, o-, m- oder p-Hydroxyphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Ethoxyphenyl, o-, m-, p-(Trifluormethyl)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethylsulfanyl)phenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl, o-, m- oder p-Iodphenyl, weiter bevorzugt 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dihydroxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibromphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibr

15

10

5

In den nachfolgenden Formeln bedeutet Arylalkyl Aryl, das ein- oder mehrfach durch Alkyl mit 1-4 C-Atomen substituiert ist.

20

In den nachfolgenden Formeln bedeutet Carbocyclus einen ungesättigen mono- oder bicyclischen Rest mit 5 bis 14 Ringgliedern, vorzugsweise Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, 1,3- oder 1,4- Cyclohexadienyl, Phenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctenyl, Indenyl, Fluorenyl, Napthyl, Anthracenyl oder Phenantrenyl, welcher ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

25

In den nachfolgenden Formeln bedeutet Cycloalkyl eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

30

In den nachfolgenden Formeln bedeutet Cycloalkylen eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 C-Atomen, die teilweise ungesättigt ist.

Vorzugsweise Cyclopent-1-enyl, Cyclohex-1-enyl, Cylohex-1,3-dienyl, Cyclohex-1,4-dienyl, Cyclohept-1-enyl oder Cyclooct-1-enyl.

In den nachfolgenden Formeln bedeutet Heteroaryl einen ungesättigten mono- oder bicyclischen heterocyclischen Rest mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

Heteroaryl ist vorzugsweise substituiertes oder unsubstituiertes 2- oder 3-10 Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Imidazolyl, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-, 4- oder 5-Isoxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Isothiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4-, 5oder 6-Pyrimidinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1,2,4-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder 15 -5-yl 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-2H-Thiopyranyl, 2-, 3- oder 4-4H-Thiopyranyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, Pyrazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzofuryl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzothienyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-1H-Indolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-20 Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzthiazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-2,1,3-oxadiazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolinyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Isochinolinyl, 1-, 2-, 3-, 4- oder 9-Carbazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 25 7-, 8- oder 9-Acridinyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Cinnolinyl, 2-, 4-, 5-, 6-, 7oder 8-Chinazolinyl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT<sup>+</sup>, die auf dem Phenazingrundgerüst 30 basieren, sind die folgenden Kationen: \$.

5

10

3g)

20

15

oder

3i)

- Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT ein Kation eines Xanthenfarbstoffs ist.
- 30 Bevorzugte Kationen können durch die Formel IV

$$R^2$$
 $R^3$ 
 $R^4$ 
 $R^3$ 
 $R^2$ 
 $R^2$ 
 $R^3$ 
 $R^4$ 
 $R^3$ 
 $R^2$ 
 $R^3$ 
 $R^4$ 
 $R^3$ 
 $R^4$ 
 $R^3$ 
 $R^4$ 
 $R^3$ 

5

beschrieben werden, wobei

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, NH<sub>2</sub>, NH-Alkyl, NH-Aryl, NH-Heteroaryl, Ci oder Br, R<sup>1</sup> jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, Cl, Br oder I,

.10

R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, CN, NO<sub>2</sub>, Cl, Br oder l,

R³ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, OH, OAlkyl, Cl, Br oder I,

15

R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, CH<sub>2</sub>C(O)H, COOH, COOAlkyl, COOCycloalkyl, COOAryl, COOHeteroaryl, OAlkyl, CI, Br oder I

bedeutet.

Nebenstehende R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> können miteinander mittels Einfachoder Doppelbindungen verbunden sein.

20

Besonders bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe der Xanthene sind Verbindungen der Formel IVa

25

worin

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder teilweise durch COOH substituiertes Alkyl,

R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Aryl-COOR, NH<sub>2</sub>, NH-Alkyl, NH-Aryl, NH-Heteroaryl oder N(Alkyl)<sub>2</sub>,

R" jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, teilweise durch COOR substituiertes Alkyl oder Aryl-COOR,

5 bedeutet.

10

15

20

25

30

R ist jeweils unabhängig besonders bevorzugt H oder Alkyl. R' ist jeweils unabhängig besonders bevorzugt H oder Alkyl. R" ist besonders bevorzugt Aryl, das durch mindestens einen Substituenten COOR substituiert ist und gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein kann, wobei Z eine der zuvor bei Aryl angegebenen Bedeutungen hat.

Nebenstehende R, R' oder R" können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Besonders bevorzugte Kationen CAT<sup>+</sup>, die auf dem Xanthengrundgerüst basieren, sind die folgenden Kationen:

4a) 
$$\begin{array}{c} & & & \\ & &$$

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei Im jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT ein Kation eines Polymethinfarbstoffs ist.

Zur Gruppe der Polymethinfarbstoffe gehören die Cyanin-, Carbocyanin-, Azacarbocyanin-, Diazacarbocyanin-, Triazacarbocyanin-, Hemicyanin- und Diazahemicyanin-Farbstoffe. Die Hemicyanin-Farbstoffe sind eine ausgewählte Gruppe der Styrylfarbstoffe und können auch diesen zugeordnet werden. Die Diazahemicyanin-Farbstoffe sind eine